

불균일계 반응으로 합성한 트리아세틸셀룰로오스(TAC)의 물성 특성

서순용, 박대원, 노지숙, 전윤태, 정한철*
 애경화학(주) 기술연구소
 (hcjeong@aekyung.kr*)

Characterization of synthesized triacetylcellulose(TAC) by heterogeneous process

Soon-Yong Seo, Dae-Won Park, Jee-Suk Noh, Yoon-Tae Jeon, Han-Cheol Jeong*
 AEKYUNG CHEMICAL CO., LTD. R&D Center
 (hcjeong@aekyung.kr*)

서론

셀룰로오스 아세테이트는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연고분자 유기물의 하나인 셀룰로오스와 무수초산을 황산 촉매하에서 아세틸화 반응을 통하여 얻어진다. 셀룰로오스 아세테이트는 셀룰로오스의 3개 수산기(hydroxyl group)에 아세틸기(acetyl group) 치환도에 따라 아세테이트(mono-acetate), 디아세테이트(di-acetate), 트리아세테이트(tri-acetate)로 나눌 수 있다. 디아세틸셀룰로오스(DAC)는 담배 필터용으로 주로 사용되며, 트리아세틸셀룰로오스(TAC)는 LCD 편광판의 보호필름, 위상차 필름, 멤브레인용 중공사, 사진인화용 필름 등의 원료이다. 트리아세틸셀룰로오스(TAC)의 제조 방법은 셀룰로오스를 NMMO, DMAc/LiCl 등의 용제계에 용해시켜 제조하는 균일계 반응과, 셀룰로오스를 초산에 함침시킨 후 반응하는 불균일계 반응으로 나눌 수 있다.

본 연구에서는 고순도 셀룰로오스에 초산을 함침시킨 후, 아세틸기를 무수초산을 가하여 도입시킨 불균일계 아세틸화 반응을 통하여 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 합성하였으며, 촉매 투입 방법, 무수초산 사용량 등의 반응 조건에 따른 아세틸화도, 중합도(DP, Degree of polymerization), 점도, 분자량, 광학특성(투과도, Yellow Index, Haze) 등의 상관관계를 다양한 분석방법을 통하여 고찰하였다.

실험

트리아세틸셀룰로오스(TAC) 합성 원료인 셀룰로오스는 면섬유(cotton linter)를 사용하였다. 면섬유는 Buckeye로부터 필름 제조용으로 생산된 제품을 사용하였다. 초산은 JT Baker사의 HPLC reagent grade(Assay 99.9%)를 사용하였고, 무수초산은 삼전화학사의 순도 97% 시약을 사용하였고, 촉매는 MATSUNOEN Chemicals LTD.에서 생산된 순도 97% 황산을 사용하였다. 반응 종료 후 황산 촉매를 중화시키기 위한 중화제로는 순도 98%의 JUNSEI사의 Magnesium acetate tetrahydrate를 사용하였다.

합성은 상온에서 면섬유를 초산에 1시간 정도 함침시킨 후 무수초산에 촉매를 가하여 투입한 후 반응기 온도를 40℃로 승온 후 일정 시간 반응시켰으며, 40℃에서 1시간 유지 반응 후 물을 가하여 미반응의 무수초산을 제거한 후 80℃에서 숙성 반응을 하였다. 숙성 반응 후에는 물을 가하여 트리아세틸셀룰로오스를 침전시킨 후 2차 증류수를 이용하여 트리아세틸셀룰로오스에 초산이 남아있지 않도록 세척하였으며, 이를 60℃ oven에서 건조하여 flake 상태의 트리아세틸셀룰로오스를 얻었다.

건조된 flake상의 TAC는 아세틸화도는 ASTM D-817-91 방법으로 측정하였으며, DP는 TAC flake 0.2g을 MM solution(Methylene chloride : Methanol=9:1) 100ml 용액에 용해 후 Cannon-fenske 점도계를 이용하여 MM sol.의 통과시간과 시료의 통과시간을 측정 한 후

다음식에 의하여 계산하였다.

$$\eta_{rel} = t/t_0, \quad [\eta] = \ln \eta_{rel}/c, \quad DP = [\eta]/6 \times 10^{-4}$$

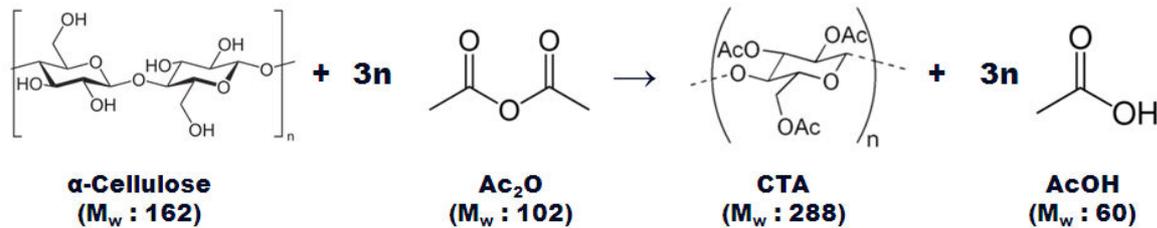
참고로 상기 식에서 t 는 용액의 통과 시간(초), t_0 은 MM sol.의 통과 시간(초), c 는 용액의 TAC 농도(g/L), η_{rel} 은 상대점도, $[\eta]$ 는 극한점도, DP는 평균 중합도를 나타낸다. 점도는 TAC flake 6g에 MM sol. 94ml를 가하여 용해 후 Brookfield 점도계를 이용하여 측정하였다.

또한 투과도는 3g의 TAC flake를 47g MM sol.에 용해 후, 원심 분리기를 이용하여 불순물과 미반응물을 제거한 후 Spectrophotometer(KONICA MINOLTA, CM-3600d)를 이용하여 투과도를 측정 후 Y(투과율), YI(Yellow index), Haze 값을 구하였다.

GPC 분자량 측정은 Waters Styragel HR 5E 컬럼 2개를 직렬 연결하여 25°C에서 분석을 실시하였다.

결과 및 고찰

TAC의 합성은 황산 촉매하에서 고순도 셀룰로오스에 무수초산을 아세틸화 반응시켜 얻어진다. 반응식은 아래와 같다.



무수초산 사용량에 따른 아세틸화도는 동일한 반응시간에서 무수초산 사용량이 증가할수록 높은 아세틸화도를 나타내고 있음을 Fig. 1에서 확인할 수 있다. 아세틸화도는 촉매 투입 방법에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았다. 무수초산 사용량이 증가함에 따라 아세틸화도가 증가하는 것은 Hydrolysis 반응 중 초산 양이 반응물의 pH에 영향을 주게 되고 이로 인한 Hydrolysis 반응 속도 차이 때문에 아세틸화도가 차이를 보이는 것으로 판단된다.

DP는 무수초산 사용량 및 촉매 투입 방법에 따라서도 차이를 나타내었다. 무수초산 사용량이 증가할수록 DP는 커지는 경향성이 있었으며, 촉매 투입 방법이 달라지더라도 무수초산 사용량이 증가할수록 DP값이 커짐을 Fig. 2에서 확인할 수 있다. 촉매를 무수초산과 초산에 혼합하여 투입하는 방법을 사용하여 TAC flake를 합성한 후 이를 비교한 결과 초산에 촉매를 혼합하여 투입하는 방법이 높은 DP값을 나타내었다.

반응 중 촉매는 아세틸화 반응을 촉진시킬 뿐만 아니라, 셀룰로오스의 β -glycosidic bond를 공격하여 셀룰로오스를 분해하는 역할도 하게 된다. 따라서 촉매의 사용량, 반응 온도는 TAC의 광학물성과 밀접한 연관성을 가진다. 무수초산 사용량이 증가함에 따라 DP값이 커지는 것은 무수초산이 반응물 중에 다량 존재함에 따라 셀룰로오스 분해 반응보다 아세틸화 반응이 빠르게 일어남으로 인한 결과이다.

초산에 촉매를 혼합하여 투입하는 방법이 높은 DP값을 보이고 있으며, 이 또한 반응물 중 무수초산이 과량으로 존재하게 되면 촉매가 아세틸화 반응 속도에 미치는 영향이 더 크기 때문인 것으로 판단된다.

점도 및 분자량 변화 추이는 촉매 투입 방법 및 무수초산 사용량 변화에 따른 DP 변화 추이와 동일한 경향성을 보이고 있다. 즉 초산에 촉매를 혼합하여 투입하는 방법이 점도가 높고, 분자량도 큼을 확인할 수 있으며, 무수초산 사용량이 증가함에 따라 점도, 분자량이 증가하고 있음을 알 수 있다.

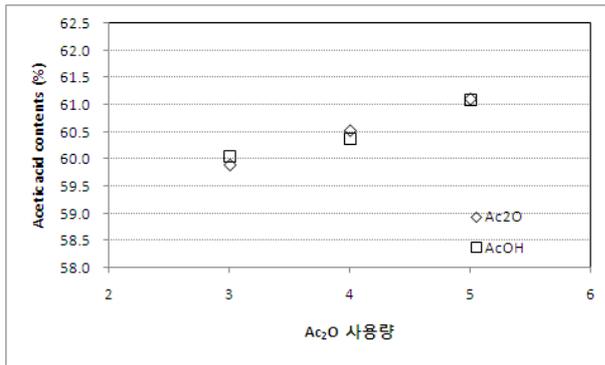


Fig. 1 무수초산 사용량 변화에 따른 아세트화도 변화

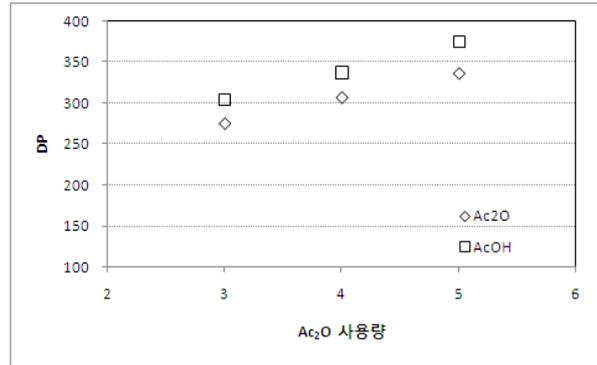


Fig. 2 무수초산 사용량 변화에 따른 DP 변화

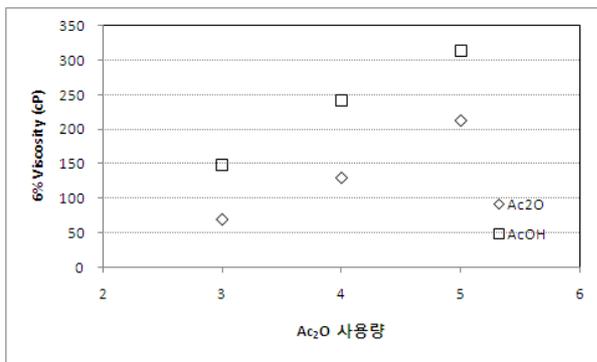


Fig. 3 무수초산 사용량 변화에 따른 점도 변화

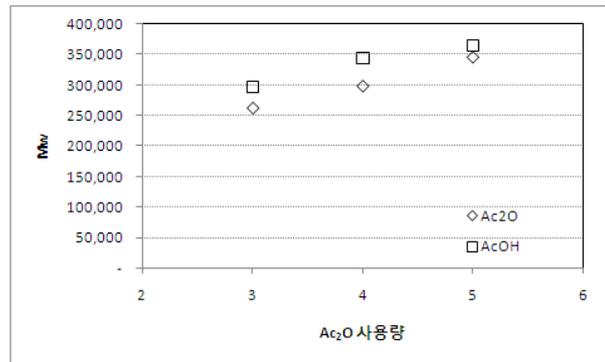


Fig. 4 무수초산 사용량 변화에 따른 분자량 변화

Fig. 5 및 6은 무수초산 사용량에 따른 광투과도를 나타내었다. 촉매 투입 방법 및 무수초산 사용량에 따른 투과도 변화는 없음을 확인할 수 있다. 광투과도는 셀룰로오스의 원료 특성에 따라서 차이를 보임을 확인하였다.

무수초산 사용량 변화 및 촉매 투입 방법에 따른 YI(Yellow index) 변화를 Fig. 7에 나타내었다. YI는 무수초산 사용량 및 촉매 투입 방법에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았으며, 셀룰로오스 원료 자체의 특성에 따른 값을 알 수 있었다.

Haze값은 무수초산 사용량 및 촉매 투입 방법에 따라서 차이를 보임을 Fig. 8에서 확인할 수 있다. 무수초산이 사용량이 증가함에 따라 Haze 값은 점점 감소함을 확인할 수 있다.

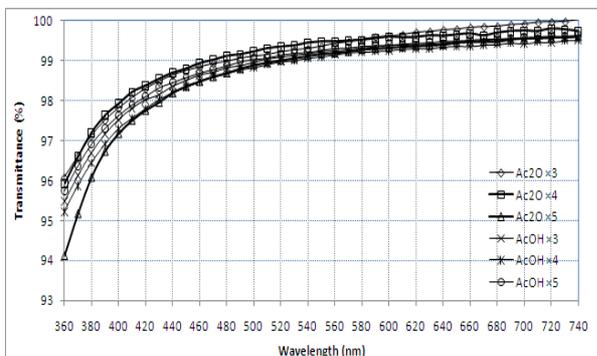


Fig. 5 무수초산 사용량 변화에 따른 투과도 변화

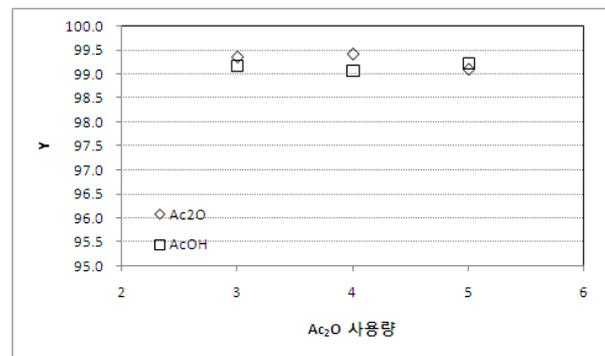


Fig. 6 무수초산 사용량 변화에 따른 Y 변화

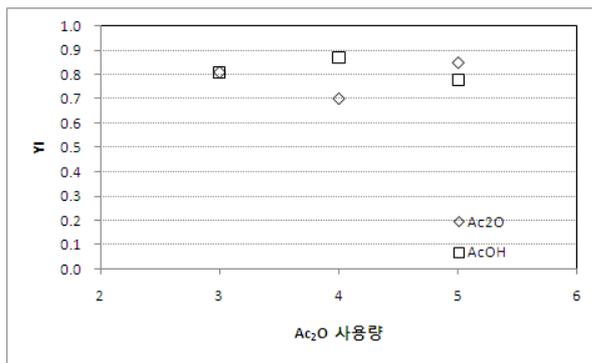


Fig. 7 무수초산 사용량 변화에 따른 YI 변화

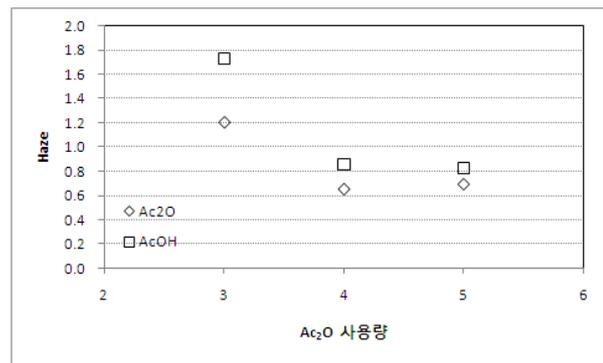


Fig. 8 무수초산 사용량 변화에 따른 Haze 변화

이는 무수초산 사용량이 증가함에 따라 아세틸화 반응이 빨라지며, 이로 인하여 셀룰로오스의 결정화 부분의 반응성 또한 증가하고, 따라서 미반응 상태의 셀룰로오스가 감소함으로써 나타나는 결과로 보인다. 촉매 투입 방법에 따라 Haze에 차이를 보이는 이유 또한 반응성의 차이 때문인 것으로 보인다. 무수초산에 황산을 투입하는 방법이 아세틸화 반응이 빠름을 DP, 점도 분자량 차이 등으로 확인할 수 있다. 즉 무수초산에 황산을 혼합하여 투입하는 방법이 초산에 황산을 혼합하는 투입하는 방법보다 DP, 점도, 분자량 등이 낮음을 확인할 수 있고 이는 반응 속도 차이 때문에 나타나는 결과이다.

결론

균일계반응에서의 무수초산 사용량 변화, 촉매 투입 방법에 따른 TAC의 물성 특성을 확인하였다.

촉매 투입 방법에 따라서 DP, 점도, 분자량이 차이를 보임을 알 수 있었으며, 초산에 촉매를 혼합하여 투입하는 방법이 DP, 점도, 분자량이 큰 값을 가짐을 알 수 있었다. 또한 무수초산 사용량이 증가함에 따라 DP, 점도, 분자량이 증가함을 확인할 수 있었다.

Y(투과도), YI(Yellow index)는 촉매 투입 방법, 무수초산 사용량에는 변화를 보이지 않았으며, Haze는 무수초산 사용량이 많을수록, 무수초산에 촉매를 혼합하여 투입하는 방법이 낮은 Haze 값을 보임을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] P. Rustemeyer and Freiburg, "Macromolecular symposia, Cellulose acetates : Properties and Application" Wiley-VCH.
- [2] Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" 1994 by John Wiley & Sons, Fibers, Cellulose Esters
- [3] Hiller, JR, J. Pol. Sci. Vol X, No. 4, 1953